

PAT-NO: JP359203701A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59203701 A  
TITLE: PHOTOCATALYTIC MANUFACTURE OF HYDROGEN  
PUBN-DATE: November 17, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OOSAWA, YOSHINAO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP58079640

APPL-DATE: May 6, 1983

INT-CL (IPC): C01B003/22, B01J021/06 , B01J023/16 , B01J023/74 ,  
B01J027/14  
                  , B01J027/22 , B01J027/24

US-CL-CURRENT: 204/157.52, 502/5

ABSTRACT:

PURPOSE: To increase the formation efficiency of gaseous hydrogen by depositing various compds. of transition metals, which are used as an electrode catalyst, on a carrier to make a photocatalyst in the photocatalytic manufacture of hydrogen from an aq. soln. of methanol.

CONSTITUTION: After packing a photocatalyst into a transparent reaction tube, an aq. soln. of methanol having 10~60wt% concn. is added therein. Gaseous H<sub>2</sub> is generated from the aq. soln. of methanol by irradiating the light. As the photocatalyst to be used at this time, TiO<sub>2</sub> is used

as a carrier, and &ge;1 kind selected from the boride, nitride, phosphide, and carbide of transition metals such as Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, and Mo, especially WC which are used as an electrode catalyst are deposited on the surface of the carrier. In this way, gaseous hydrogen can be manufactured with excellent generation efficiency.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—203701

① Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和59年(1984)11月17日

C 01 B 3/22

7918—4G

B 01 J 21/06

7202—4G

23/16

7624—4G

23/74

6674—4G

27/14

7059—4G

27/22

7059—4G

27/24

7059—4G

発明の数 1

審査請求 有

(全 3 頁)

⑮ 光触媒的な水素製造方法

ers NO.4,1984」に発表

① 特 願 昭58—79640

② 発 明 者 大沢吉直

② 出 願 昭58(1983)5月6日

茨城県筑波郡谷田部町東1丁目

1番地化学技術研究所内

特許法第30条第1項適用 昭和58年4月5日

① 出 願 人 工業技術院長

発行社団法人日本化学会の「Chemistry Lett

④ 指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

光触媒的な水素製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 遷移金属の硼化物、窒化物、磷化物及び炭化物の中から選ばれる少なくとも1種を電極触媒として担持させた二酸化チタンからなる光触媒の存在下、メタノール水溶液から光触媒的に水素を製造する方法。

(2) 光触媒が、炭化タングステンを担持させた二酸化チタンからなる特許請求の範囲第1項の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はメタノール水溶液から光触媒的に水素を製造する方法に関するものである。

近年、半導体粉末からなる光触媒の存在下において、水や、有機物又は無機物を含む水溶液から光触媒的に水素を発生させることについて多くの研究が行われるようになった。この水素発生系においては、水素過電圧を下げるために、光触媒に対して電極触媒を担持させることが必要とされる。この電極触媒として、従来、貴金属や貴金属酸化物

物が用いられてきたが、実用的な見地からは、より安価な電極触媒の開発が望まれている。現在までに提案された貴金属や貴金属酸化物以外の電極触媒としては、コバルト、レニウム及び幾つかの遷移金属酸化物があるが、未だ満足すべき結果は得られていない。

本発明者らは、前記した水素発生系において、光触媒基質として二酸化チタンを用いると共に、その上に担持させる電極触媒について種々検討を重ねた結果、遷移金属は酸化物以外に、硼化物、窒化物、磷化物又は炭化物も電極触媒として作用し、殊に炭化タングステンは極めてすぐれた効果を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、遷移金属の硼化物、窒化物、磷化物又は炭化物を担持させた二酸化チタンの存在下、メタノール水溶液から、光触媒的に水素を製造する方法が提供される。

本発明における反応は次の式で表わされる。

メタノール+水

光

→ 水素+炭酸ガス

光触媒 (その他、ホルムアルデヒド、ギ酸)

本発明においては、触媒として、遷移金属の硫化物、窒化物、燐化物又は炭化物を担持させた二酸化チタンを用いるが、この場合、遷移金属としては、例えば、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、ニッケル、ジルコニウム、バナジウム、タングステン等が挙げられる。全触媒中の電極触媒担持量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~15重量%である。二酸化チタンに対する電極触媒の担持は、両者を、微粉末状態において機械的に接触混合することにより行うことができる。この場合の二酸化チタンの平均粒径(直径)は、0.01~10000 $\mu$ m、好ましくは0.03~1000 $\mu$ mであり、一方、電極触媒の平均粒径は、0.01~1000 $\mu$ mである。

本発明の方法は、光透過性の反応管底部に本発明の光触媒を均一に分散させ、次にこの反応管内に濃度0.1~100重量%、好ましくは10~60重量%

のメタノール水溶液を入れ、これに光を照射すればよい。この場合に添加する光触媒量は、メタノール水溶液100重量部に對し、0.001~1重量部、好ましくは0.1~0.5重量部の割合にするのがよい。反応温度は室温で十分であり、必要に応じ加温することもできる。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

## 実施例

電極触媒(平均粒径約325メッシュ)5重量部と二酸化チタン(富士チタンTP-2、アナターゼ型、平均粒径0.26 $\mu$ m)45重量部とを乳鉢中で3分間すり合せて光触媒を調製した。

反応器としては、直方体(縦35mm×横35mm×高さ60mm)の下部とセブタムを備えたバイレックスガラス製シュレンク反応管(110 $\text{cm}^3$ )を用いた。

前記反応管中に光触媒(25mg、電極触媒担持量10重量%)を反応管の底部に均一に分散させ、メタノール水溶液30 $\text{cm}^3$ (メタノール含量15 $\text{cm}^3$ )を加えた後、アルゴン雰囲気とし、500W超高压水

- 3 -

銀灯より反応管底部より照射した。反応中に生成した水素は、ガスクロマトグラフィーによって定量した。

前記反応結果を表-1に示す。表に示す水素発生速度は初期数時間についてのものであり、全てのデータはかなり良い再現性を示すことが確認された。また、420nmカットオフフィルターを用いた場合は、全ての光触媒において、水素発生速度は0.001 $\text{cm}^3$ /時間以下となった。従って、表に示した殆んど全ての水素発生は二酸化チタンによる光吸収によって起ったものと考えられる。

表に示されて結果からもわかるように、光触媒の中、VIIB族金属の硫化物と炭化物、硫化ニッケル( $\text{Ni}_2\text{S}$ )、及び燐化コバルト( $\text{Co}_2\text{P}$ )を担持した二酸化チタンは殊に良好な活性を示した。種々の炭化物の活性の序列は、水素の電気化学的酸化においてそれらの炭化物が示す活性の序列とほぼ一致する。炭化タングステン担持二酸化チタンが最高の活性を示したが、その活性は白金黒担持二酸化チタンの1/4にも達した。炭化タングステン(1)担持二酸化チタン(10mg)を用いた場合、19

- 4 -

時間の光照射で14.4 $\text{cm}^3$ の水素が発生する。この場合、炭化タングステン及び二酸化チタンに対する水素のターンオーバー数(モル/モル)はそれぞれ130及び5.8であった。これは、炭化タングステン担持二酸化チタン上の水素発生が真に光触媒的なものであることを示す。

表-1

電極触媒	水素発生速度 $\text{cm}^3(\text{S.T.P.})/\text{hr}$	電極触媒	水素発生速度 $\text{cm}^3(\text{S.T.P.})/\text{hr}$
$\text{TiB}_2$	0.16	ZrC	0.037
$\text{ZrB}_2$	0.14	Vc	0.050
NbB	0.17	NbC	0.087
TaB	0.019	$\text{Cr}_5\text{C}_2$	0.28
CrB	0.96	$\text{Mo}_2\text{C}$	0.32
$\text{Mo}_2\text{B}_5$	0.016	WC(1) <sup>*1</sup>	3.0
$\text{Ni}_2\text{B}$	0.96	WC(2) <sup>*2</sup>	3.3
TiN	0.060	— <sup>*3</sup>	<0.001
ZrN	0.034	白金黒	10.6
VN	<0.001	ルテニウム黒	1.5
TaN	0.061	$\text{RuO}_2$	2.5
$\text{Mo}_2\text{N}$	<0.001		
$\text{Co}_2\text{P}$	0.75		

\*1 平均粒径0.57 $\mu$ m

\*2  $\text{VO}_3$ の炭化により調製、平均粒径0.30

$\mu$ m

-2-

- 5 -

- 6 -

※ 3  $\text{TiO}_2$  のみ

特許出願人

工業技術院長 川田裕郎

指定代理人

化学技術研究所長 加藤順

